



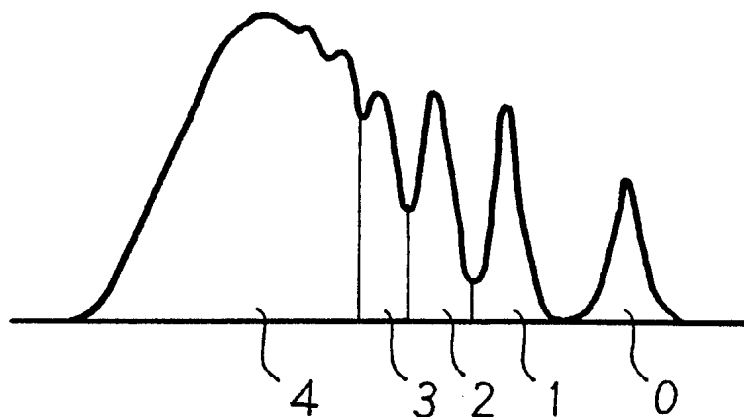
PCT

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 <b>C08L 75/04, C08G 18/24, 63/85, D01F 6/70, 6/94, C08L 71/00, 67/00</b>	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO 94/25529</b>  (43) 国際公開日 1994年11月10日 (10. 11. 94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00717 (22) 国際出願日 1994年4月28日 (28. 04. 94)  (30) 優先権データ 特願平 5/128406 1993年4月29日 (29. 04. 93) JP 特願平 5/128407 1993年4月29日 (29. 04. 93) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市酒津 1621 番地 Okayama, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 石黒通裕 (ISHIGURO, Michihiro) [JP/JP] 尾下竜也 (OSHITA, Tatuya) [JP/JP] 小野弘之 (ONO, Hiroyuki) [JP/JP] 中山公男 (NAKAYAMA, Kimio) [JP/JP] 平井広治 (HIRAI, Koji) [JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市酒津 1621 番地 株式会社クラレ内 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 本多 堅 (HONDA, Katashi) 〒710 岡山県倉敷市酒津 2045-1 株式会社クラレ内 Okayama, (JP)		(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : THERMOPLASTIC POLYURETHANE COMPOSITION

(54) 発明の名称 熱可塑性ポリウレタン組成物



## (57) Abstract

A thermoplastic polyurethane composition comprising a thermoplastic polyurethane and a tin compound in an amount of 0.3-15 ppm (in terms of tin atom) based on the polyurethane. The composition has a retention of the long-chain hard segment of the polyurethane of 85 % or above when melt treated at 220 °C for 60 minutes. Further it has a retention of the logarithmic viscosity of 85 % or above when melt treated at 220 °C for 6 minutes, melt extruded and left to stand at 20 °C and 60 % R.H. for 24 hours. The composition is so excellent in moldability that it can provide moldings excellent in various properties such as tenacity and elongation, thermal resistance, compression set and hydrolysis resistance, thus being useful as the material of various moldings. Further it is so excellent in spinnability that it can provide fibers excellent in various properties such as thermal resistance, hydrolysis resistance and unwindability, thus being useful also as the material of elastic fibers.

(57) 要約

熱可塑性ポリウレタンおよびスズ化合物からなる熱可塑性ポリウレタン組成物である。スズ化合物の含有量は熱可塑性ポリウレタンに対して0.3～15ppm（スズ原子換算）である。この熱可塑性ポリウレタン組成物は、220℃で60分間溶融処理した場合における熱可塑性ポリウレタンの長鎖ハードセグメントの保持率が85%以上である。またこの熱可塑性ポリウレタン組成物は、220℃で6分間溶融処理後に溶融押出しし、次いで20℃、60%RHで24時間放置した場合における対数粘度の保持率が85%以上である。この熱可塑性ポリウレタン組成物は、成形性に優れ、強伸度、耐熱性、圧縮永久歪み、耐加水分解性等の諸性能に優れた成形物を与えるため、各種成形物の素材として有用である。またこの熱可塑性ポリウレタン組成物は、紡糸性に優れ、耐熱水性、耐加水分解性、解舒性等の諸性能に優れた繊維を与えるため、弾性繊維の素材としても有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴィエトナム

## 明 細 書

## 熱可塑性ポリウレタン組成物

## 技術分野

本発明は、成形性に優れ、溶融成形後の分子量低下に伴う成形物の物性低下を抑制し、強伸度、圧縮永久歪み、耐熱性、耐加水分解性等の諸性能に優れた成形物を与える熱可塑性ポリウレタン組成物に関する。本発明は、該熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法に関する。また本発明は、該熱可塑性ポリウレタン組成物の製造原料となる高分子ジオール組成物およびその製造方法に関する。さらに本発明は、該熱可塑性ポリウレタン組成物から得られる成形物および弾性繊維、ならびにそれらの製造方法に関する。

## 背景技術

熱可塑性ポリウレタンの製造に際しては、ソフトセグメントを構成する原料としてポリエステルジオール、ポリエステルポリカーボネートジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルジオール等の各種の高分子ジオールが使用されている。中でも、ポリエステルジオールは、得られる熱可塑性ポリウレタンが力学的特性に優れるため広く使用されている。

ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール（ポリ炭酸エステルジオール）、ポリエステルポリカーボネートジオール等のエステル系高分子ジオールは通常、ジカルボン酸もしくはそのエステル、無水物等のエステル形成性誘導体またはジカーボネート化合物（ジ炭酸エステル化合物）と短鎖ジオールとを直接エステル化反応またはエステル交換反応

により重縮合反応させるか、あるいはラク톤を開環重合反応させることにより製造される。これらのエステル系高分子ジオールを与える直接エステル化反応、エステル交換反応および開環重合反応を包含するエステル化反応の触媒（エステル化触媒）としては、チタン系化合物が高活性であることから広く用いられている。

熱可塑性ポリウレタンは、高分子ジオールを、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナートなどの有機ジイソシアナートおよび1，4-ブタンジオール等の短鎖ジオールなどの鎖伸長剤とウレタン化反応させることにより得られる。

しかしながら、チタン系エステル化触媒を使用して製造されたエステル系高分子ジオールをそのチタン系触媒の活性を低下させずに用いて熔融重合法により製造された熱可塑性ポリウレタンでは、耐熱性、耐加水分解性等の性能の均一性が悪く、それを射出成形、押出成形などの熔融成形に供して得られた成形物ではこれらの性能が低下したものとなる。一方、エステル系高分子ジオールをチタン系触媒の活性低下処理に付したものを用いて熔融重合法により製造された熱可塑性ポリウレタンでは、熔融成形に供して得られた成形物が膠着を起こしやすく、また、この場合においても、強伸度、圧縮永久歪、耐熱性等の性能の劣った成形物が得られやすい。

本発明者らの検討によれば、チタン系エステル化触媒を使用して製造された高分子ジオールをそのまま（すなわち、チタン系触媒のエステル化活性を低下させずに）用いて熔融重合法により製造された熱可塑性ポリウレタンでは、熔融重合中および熔融成形中に、ハードセグメント内部が切断されて形成された短鎖ジオール末端と高分子ジオールに由来するソフトセグメント内部が切断されて形成された短鎖ジオール末端との間でのエステル交換反応により、ポリウレタン分子主鎖におけるブロッ

ク性の低下（すなわち、部分的なランダム化）が生じ、その結果として、熱可塑性ポリウレタンおよびその溶融成形物における性能の不均一化および低下が生じることが判明した。また本発明者らの検討によれば、高分子ジオールをチタン系触媒の活性低下処理に付したものをを用いて溶融重合法により製造された熱可塑性ポリウレタンでは、溶融成形時におけるハードセグメント内部の切断により解離したイソシアナート基と水酸基とのウレタン化反応性が低下するため、得られた成形物におけるポリウレタンの分子量の回復性が悪く、その結果として、膠着、性能低下等の不都合が生じることが判明した。

このように、本発明者らは、上記欠点を改善する目的において、熱可塑性ポリウレタン分子中のハードセグメント鎖長分布を溶融重合中および溶融成形中を通じて極力変化させないようにすること、および溶融成形後の成形物における熱可塑性ポリウレタン分子の分子量のできるだけ速やかな回復が重要であることを見出した。

本発明者らのさらなる検討によれば、高分子ジオール中に残存する活性なチタン系エステル化触媒は、熱可塑性ポリウレタンを得るための溶融重合反応系においてウレタン化反応に対する触媒活性をも発現することが判明した。したがって、高分子ジオールを、チタン系エステル化触媒の活性を低下させた後に、熱可塑性ポリウレタンを得るための溶融重合に使用した場合には、該活性低下を行わないで使用した場合に比べて、性能に優れた均質な熱可塑性ポリウレタンが得られる反面、熱可塑性ポリウレタンの生産性の低下を避け難く、またこれを溶融成形した場合には、溶融成形時に解離したイソシアナート基と水酸基との反応性が低下するため、上記のように、成形物におけるポリウレタンの分子量回復性が悪く、膠着、性能低下等の不都合を生じる。

本発明の目的は、成形性に優れ、溶融成形後の分子量低下に伴う成形

物の物性低下を抑制し、強伸度、圧縮永久歪み、耐熱性、耐加水分解性等の諸性能に優れた成形物を与える熱可塑性ポリウレタン組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、その熱可塑性ポリウレタン組成物を生産性よく、かつ均質に製造し得る方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、その熱可塑性ポリウレタン組成物の製造原料として有用な高分子ジオール組成物およびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、その熱可塑性ポリウレタン組成物から得られる成形物およびその製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、その熱可塑性ポリウレタン組成物から得られる弾性繊維およびその製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明は、高分子ジオール成分（A）、有機ジイソシアナート成分（B）および鎖伸長剤成分（C）から構成される熱可塑性ポリウレタン（I）および該熱可塑性ポリウレタン（I）に対して0.3～15 ppm（スズ原子換算）のスズ化合物（II）からなり、220℃で60分間溶融処理した場合における熱可塑性ポリウレタン（I）の長鎖ハードセグメント（1個の有機ジイソシアナート成分と1個の鎖伸長剤成分とからなる繰り返し単位が3個以上含まれるハードセグメント）の保持率が85%以上であり、かつ220℃で6分間溶融処理後に溶融押出し、次いで20℃、60%RH（相対湿度）で24時間放置した場合における対数粘度の保持率が85%以上である熱可塑性ポリウレタン組成物〔以下、該熱可塑性ポリウレタン組成物を熱可塑性ポリウレタン組成物（III）と称する〕である。

本発明は、チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより得られた高分子ジオールを、スズ化合物の存在下に、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤と溶融重合することからなる熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法である。

本発明は、チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより高分子ジオールを製造し、該高分子ジオールにスズ化合物を添加することにより得られる高分子ジオール組成物である。

本発明は、チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより高分子ジオールを製造し、得られる該高分子ジオールにスズ化合物を添加することからなる高分子ジオール組成物の製造方法である。

本発明は、上記熱可塑性ポリウレタン組成物（III）からなる弾性繊維である。

本発明は、上記熱可塑性ポリウレタン組成物（III）を溶融紡糸することからなる弾性繊維の製造方法である。

本発明は、上記熱可塑性ポリウレタン組成物（III）からなる成形物である。

本発明は、上記熱可塑性ポリウレタン組成物（III）を溶融成形し、次いで熱処理することからなる成形物の製造方法である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明にかかる熱可塑性ポリウレタン組成物の一例におけるポリウレタンのハードセグメント鎖長分布を示すGPCチャートである。

発明を実施するための最良の形態

上記熱可塑性ポリウレタン組成物（III）を構成する主成分である熱可塑性ポリウレタン（I）は、実質的に、高分子ジオール成分（A）、有機ジイソシアナート成分（B）および鎖伸長剤成分（C）から構成される。

高分子ジオール成分（A）としては、ポリエステルジオール、ポリエステルポリカーボネートジオール、ポリカーボネートジオール等のエステル系高分子ジオール（分子主鎖両末端に水酸基を有するエステル系高分子）から誘導される成分が好ましい。該高分子ジオールの数平均分子量は500～10000の範囲内であることが好ましい。

上記ポリエステルジオールは、例えば、常法にしたがって、ジカルボン酸またはそのエステル、無水物等のエステル形成性誘導体と短鎖ジオールとを直接エステル化反応もしくはエステル交換反応に付すか、またはラク톤を開環重合することにより製造することができる。

ここでジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1，10-デカンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等を挙げることができる。ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体（以下、これらを総称して「ジカルボン酸類」ということがある）としては、一種類のみを使用してもよく、複数種を組み合わせて使用してもよい。

上記短鎖ジオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，5-ペンタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，8-オクタンジオール、2-メチル-1，8-オクタンジオール、



1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールなどの脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオールなどの脂環式ジオール；メタキシリレングリコール、パラキシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレートなどの芳香族二価アルコールなどを挙げることができる。短鎖ジオールとしては、一種類のみを使用してもよく、複数種を組み合わせ使用してもよい。

また、上記ラク톤の例としては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンなどを挙げることができる。

上記ポリカーボネートジオールは、例えば、常法にしたがって、短鎖ジオールとジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリアルカーボネート等のカーボネート化合物とをエステル交換法により重縮合反応させることにより製造することができる。ここで短鎖ジオールとしては、ポリエステルジオールの製造原料として先に例示したような短鎖ジオールを例示することができる。また、ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が、アルキレンカーボネートとしてはエチレンカーボネート等が、ジアリアルカーボネートとしてはジフェニルカーボネート等が、それぞれ例示される。

上記ポリエステルポリカーボネートジオールは、例えば、常法にしたがって、短鎖ジオール、ジカルボン酸類およびカーボネート化合物を、同時に反応（エステル交換反応またはそれと直接エステル化反応）に付することにより製造することができる。またポリエステルポリカーボネートジオールは、あらかじめ上記のごとき方法によりポリエステルジオールおよびポリカーボネートジオールをそれぞれ合成し、次いで、それらをカーボネート化合物と反応させるか、またはジオールおよびジカルボン酸類と反応させることによって製造することもできる。

本発明の効果を十分に発揮させるためには、高分子ジオール成分におけるエステル基（炭酸エステル基を含む）の濃度が低いほうが有利である。このため、高分子ジオールの製造原料として使用するジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸等の炭素数6以上のジカルボン酸が好ましく、また、短鎖ジオールとしては、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ブタンジオール等の炭素数4以上の短鎖ジオールが好ましい。

高分子ジオールを製造するための上記エステル化反応（エステル交換反応、直接エステル化反応、開環重合等のエステル形成反応）においては、反応促進のためにチタン系エステル化触媒を使用することが好ましい。該チタン系エステル化触媒としては、一般に、ポリエステル、ポリカーボネート等のエステル系高分子を製造するのに使用し得ることが知られているチタン系エステル化触媒を使用することができる。なお本発明において「エステル化」とは、アルコールとカルボン酸との直接エステル化、アルコールとカルボン酸エステル等のカルボン酸のエステル形成性誘導体とのエステル交換およびラクTONの開環重合を包含するエステル形成反応を意味する。

好ましいチタン系エステル化触媒としては、チタン酸、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、チタンキレート化合物等を挙げることができる。具体的には、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラステアシルチタネート等のテトラアルコキシチタン化合物；ポリヒドロキシチタンステアレート、ポリイソプロポキシチタンステアレート等のチタンアシレート化合物；チタンアセチルアセトネート、トリエタノールアミンチタネート、チタンアンモニウムラクテート、チタンエチルラクテート、チタンオクチレングリコレート等のチタンキレー

ト化合物などが例示される。

チタン系エステル化触媒の使用量としては、目的とする高分子ジオールの製造およびその後の熱可塑性ポリウレタンの製造への使用に適した割合を適宜選択して採用すればよく、特に限定されないが、ポリエステルジオールの場合、その原料（ジカルボン酸類と短鎖ジオールとの合計量）に対して、通常は約0.1～50ppmの範囲内、好ましくは約1～30ppmの範囲内である。チタン系エステル化触媒の使用量が少なすぎると、高分子ジオールの生成に極めて長い時間を要するようになり、また得られた高分子ジオールに着色を生ずることがある。一方、チタン系エステル化触媒が多すぎると、もはや余剰分のチタン系エステル化触媒が高分子ジオールの生成の促進に寄与しないのみならず、むしろ高分子ジオール合成後におけるチタン系エステル化触媒の十分な活性低下を困難にするので好ましくない。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物（III）に好適な熱可塑性ポリウレタンを得る目的においては、高分子ジオールをチタン系エステル化触媒存在下におけるエステル化重合反応によって製造した場合、得られたチタン系エステル化触媒含有高分子ジオール中の該チタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させることが重要である。チタン系エステル化触媒の活性低下方法としては、簡便さの点から、チタン系エステル化触媒含有高分子ジオールをチタン系エステル化触媒の失活処理に付することが好ましい。該チタン系エステル化触媒含有高分子ジオールからのチタン系エステル化触媒の分離およびチタン系エステル化触媒失活処理後の高分子ジオールからのチタン系化合物の分離除去には、通常、複雑な工程を伴う。そこで、該チタン系エステル化触媒含有高分子ジオールを、チタン系エステル化触媒を分離除去することなく触媒失活処理に付し、かつ処理後の高分子ジオールを、失活したチタン系化合物を分離除

去することなくそのまま、または所望によりスズ化合物添加後に、ポリウレタンの製造に使用することが好都合である。しかしながら、上記の活性低下の処理は、該チタン系エステル化触媒含有高分子ジオールからのチタン系エステル化触媒の分離除去および／または失活処理後のチタン系化合物含有高分子ジオールからのチタン系化合物の分離除去を除外するものではない。したがって、チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行った後、該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることからなる高分子ジオール製造工程中には、該チタン系エステル化触媒含有高分子ジオールからのチタン系エステル化触媒の分離除去工程、失活処理後のチタン系化合物含有高分子ジオールからのチタン系化合物の分離除去工程等の精製工程が含まれていてもよい。

上記のチタン系エステル化触媒含有高分子ジオール中のチタン系エステル化触媒の失活処理は、該チタン系エステル化触媒の触媒活性を、実質的に完全に喪失させるものであってもよく、また、所望の程度に低下させるものであってもよい。該失活は、該チタン系エステル化触媒含有高分子ジオールを加熱条件下に水と接触させる方法により行うのが好ましい。該失活は、チタン系エステル化触媒含有高分子ジオールに、リン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステル等のリン化合物を添加する方法により行うことも可能である。ただし、後者の方法では、チタン系エステル化触媒に対して等モル量以上のリン化合物を必要とすることから、処理後の高分子ジオールおよびそれを使用して得られる熱可塑性ポリウレタンにおいて耐加水分解性の低下が起きやすくなる点で不利である。なお、チタン系エステル化触媒の失活処理は、エステル化重合反応後、そのまま引き続いて行ってもよく、また、所望の期間をおいて行ってもよい。

水によりチタン系エステル化触媒を失活させる場合、チタン系エステ

ル化触媒含有高分子ジオールへの水の添加量は、処理に付する高分子ジオールの種類、使用したチタン系エステル化触媒の種類、濃度等に応じて適宜選択することができるが、チタン系エステル化触媒の活性を十分に低下させる観点から、高分子ジオールの重量に基づいて、約0.5重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましい。一方、水の添加量の上限は特に限定されず、多量の水を添加した場合であっても、その多量の水は、チタン系エステル化触媒の活性を低下させる作用に悪影響を及ぼすものではない。しかしながら、水の添加量が多すぎると添加した水の除去が煩雑になるので、水の添加量は高分子ジオールの重量に基づいて5重量%以下に止めるのが好ましい。

水と接触させる際の加熱温度としては、70～150℃の範囲内、特に90～130℃の範囲内が好ましい。加熱温度が70℃よりも低いと、チタン系エステル化触媒の活性低下が不十分となることがあり、一方、150℃よりも高いと高分子ジオールの分解を伴うことがある。なお、100℃以上に加熱する場合は、加圧下で行ってもよく、また水を水蒸気の形態で接触させてもよい。この加熱処理時間は特に限定されないが、通常は1～3時間程度で十分である。

水によりチタン系エステル化触媒を失活させたのちは、減圧下での加熱乾燥等の任意の方法により、高分子ジオールから水を除去することができる。

本発明における有機ジイソシアナート成分(B)は有機ジイソシアナートから誘導される成分である。該有機ジイソシアナートの代表例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、トルイレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナートなどの芳香族ジイソシアナート；イソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシル

メタンジイソシアナートなどの脂環式ジイソシアナートなどの分子量 500 以下のジイソシアナートが挙げられ、好ましくは、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナートである。

また、本発明における鎖伸長剤成分 (C) は、鎖伸長剤から誘導される成分である。該鎖伸長剤としては、イソシアナート基 ( $-NCO$ ) と反応し得る水素原子 (以下、これを活性水素原子と称することがある) を分子中に少なくとも 2 個含有する低分子化合物が使用される。該鎖伸長剤として使用され得る好適な化合物の例としては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、p-キシリレングリコールなどの分子量 400 以下のジオール化合物が挙げられる。

本発明における熱可塑性ポリウレタン (I) は、上記の高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤を反応させることによって得られる。

該熱可塑性ポリウレタン (I) の製造にあたっては、使用する高分子ジオール (A') および鎖伸長剤 (C') に含まれる活性水素原子の全モル数と使用する有機ジイソシアナート (B') に含まれるイソシアナート基のモル数の比が、 $(B') / [(A') + (C')]$  のモル比において 0.95 ~ 1.3 程度、好ましくは、0.97 ~ 1.1 程度になるような割合で、高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤を使用するのがよい。該モル比が小さすぎると、成形後のポリウレタンの分子量回復性が低くなり、成形物の耐熱性、圧縮永久歪み、強度などが不良となる傾向がある。逆に該モル比が大きすぎると、成形時におけるポリウレタンの分子量低下が大きく、成形性が低下し、かつ成形物の硬度の経時的変動が大きくなる傾向がある。

本発明において熱可塑性ポリウレタン (I) は、n-ブチルアミンを

1重量%含むジメチルホルムアミド溶液に、濃度0.5 g/dlとなるように溶解させた溶液において、30℃で測定したときの対数粘度が0.5～2.0 dl/gであること、とりわけ0.7～2.0 dl/gであることが、得られる成形物の力学的性能、耐熱性などの点から好ましい。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物(III)は、実質的に、上記熱可塑性ポリウレタン(I)およびスズ化合物(II)から構成される。

該スズ化合物(II)としては、ウレタン化触媒活性を発揮し得るものが使用される。かかるウレタン化触媒活性を発揮し得るスズ化合物の例としては、オクチル酸スズ、モノメチルスズメルカプト酢酸塩、モノブチルスズトリアセテート、モノブチルスズモノオクチレート、モノブチルスズモノアセテート、モノブチルスズマレイン酸塩、モノブチルスズマレイン酸ベンジルエステル塩、モノオクチルスズマレイン酸塩、モノオクチルスズチオジプロピオン酸塩、モノオクチルスズトリス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)、モノフェニルスズトリアセテート、ジメチルスズマレイン酸エステル塩、ジメチルスズビス(エチレングリコールモノチオグリコレート)、ジメチルスズビス(メルカプト酢酸)塩、ジメチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸)塩、ジメチルスズビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレイン酸塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジブチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズビス(メルカプト酢酸)、ジブチルスズビス(メルカプト酢酸アルキルエステル)塩、ジブチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸アルコキシブチルエステル)塩、ジブチルスズビスオクチルチオグリコールエステル塩、ジブチルスズ(3-メルカプトプロピオン酸)塩、ジオク

チルスズマレイン酸塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズビス（イソオクチルメルカプトアセテート）、ジオクチルスズビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）、ジオクチルスズビス（3-メルカプトプロピオン酸）塩等のアシレート化合物、メルカプトカルボン酸塩などを挙げることができる。上記したスズ化合物のうちでも、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート等のジアルキルスズジアシレート；ジブチルスズビス（3-メルカプトプロピオン酸エトキシブチルエステル）塩等のジアルキルスズビスメルカプトカルボン酸エステル塩などが好ましい。

なお、スズ化合物（II）は、後述するように、高分子ジオールに添加した後に、熱可塑性ポリウレタン組成物（III）を得るための、該高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤のウレタン化反応に使用される場合がある。このような使用形態の場合には、スズ化合物（II）として該高分子ジオールに可溶であるものを使用することが好ましい。上記例示のスズ化合物は、その点においても好ましいものであるといえることができる。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物（III）におけるスズ化合物（II）の含有量は、スズ原子が熱可塑性ポリウレタン（I）に対して0.3～15ppmの範囲内となる割合である。

スズ化合物（II）の含有量がスズ原子換算で0.3ppm未満の場合は、熱可塑性ポリウレタン組成物を溶融成形に供すると、成形時に低下したポリウレタンの分子量が回復しにくいために、得られた成形物が膠着し易く、また成形物の物性が極めて不良となる。さらに、チタン系エステル化触媒の活性を低下させた高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤をスズ化合物（II）の存在下に溶融重合反応させるこ



とによって熱可塑性ポリウレタン組成物を製造する場合においても、該スズ化合物の含有量が得られる熱可塑性ポリウレタン組成物に対して 0.3 ppm 未満となる場合には、重合中におけるポリウレタンの分子量上昇速度が低く、高分子量のポリウレタンを得にくいため、得られる熱可塑性ポリウレタン組成物のペレット同士の膠着が生じやすくなる。

スズ化合物 (II) の含有量がスズ原子換算で熱可塑性ポリウレタンに対して 15 ppm を越えると、熱可塑性ポリウレタンの熱安定性、耐加水分解性などの性能が低下しやすい。すなわち、スズ化合物含有量が 15 ppm を越える熱可塑性ポリウレタン組成物を溶融成形、とくに押出成形に供すると、得られる成形物におけるポリウレタン分子中の長鎖ハードセグメント含有率の低下が著しいため、該成形物は耐熱性、圧縮永久歪み、強伸度等の性能に劣ったものになる。

耐熱性、圧縮永久歪み、強伸度等の性能にとくに優れた溶融成形物が得られる点から、スズ化合物の含有量は、熱可塑性ポリウレタン (I) に対してスズ原子換算で 0.5 ~ 12 ppm の範囲内であることが好ましい。

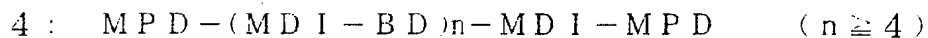
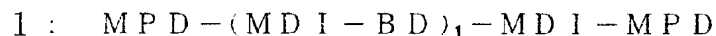
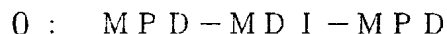
なお、高分子ジオールにおけるチタン系エステル化触媒の残存活性の程度およびスズ化合物の添加によるウレタン化反応の活性化の程度は、例えば、該高分子ジオールと 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) との 90℃でのみかけの反応速度定数 (k) により評価することができる。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物 (III) は、220℃で60分間溶融処理した場合における熱可塑性ポリウレタン (I) の長鎖ハードセグメント (1個の有機ジイソシアナート成分と1個の鎖伸長剤成分とからなる繰り返し単位が3個以上含まれるハードセグメント) の保持率が85%以上となるものである。

熱可塑性ポリウレタン（I）の分子におけるハードセグメント構成成分は、通常、高分子ジオール成分（A）、有機ジイソシアナート成分（B）および鎖伸長剤成分（C）のうち、（B）成分と（C）成分である。ハードセグメントは、1個の（B）成分と1個の（C）成分とが付加してウレタン結合を形成した形の繰り返し単位の1個以上からなるか、または（B）成分の1個からなる。上記の長鎖ハードセグメントとは、上記繰り返し単位を3個以上含有するハードセグメントを意味する。本発明における熱可塑性ポリウレタン組成物（III）の長鎖ハードセグメントの保持率は、該熱可塑性ポリウレタン組成物（III）中の熱可塑性ポリウレタンにおける全ハードセグメント基準での長鎖ハードセグメントの含有率（重量％）と、該熱可塑性ポリウレタン組成物（III）を220℃で60分間熔融処理した後での熱可塑性ポリウレタンにおける全ハードセグメント基準での長鎖ハードセグメントの含有率（重量％）とをそれぞれ測定することによって、前者に対する後者の割合として評価することができる。熱可塑性ポリウレタンにおけるハードセグメントの定量は、熱可塑性ポリウレタン組成物を、ポリウレタン分子中のエステル結合を切断する反応に付することによって、ハードセグメントを、分子鎖内部が（B）成分と（C）成分とからなる上記繰り返し単位の1個以上から構成されるかまたは（B）成分の1個以上から構成され、かつ分子鎖両末端に（A）成分の末端構成成分であった短鎖ジオールがウレタン結合した構造を有するウレタンジオール化合物に変換することによって可能となる。かかるポリウレタン分子中のエステル結合を切断する反応は、熱可塑性ポリウレタン組成物を少量のテトラヒドロフランと接触させることによって熱可塑性ポリウレタンを膨潤させた後、0.01Nの水酸化カリウムのメタノール溶液中において50℃で5日間攪拌することによって行うことができる。すなわち、本発明における

熱可塑性ポリウレタン組成物（III）の長鎖ハードセグメント保持率の定量においては、上記条件でのアルカリ分解後に得られる、有機ジイソシアナート成分と短鎖ジオール成分からなる断片および有機ジイソシアナート成分、鎖伸長剤成分および短鎖ジオール成分からなる断片をハードセグメントと見なしている。

第1図は、熱可塑性ポリウレタン組成物（III）の一例（後述の実施例4）におけるポリウレタンのハードセグメント鎖長分布を示す図（GPCチャート）である。この例におけるポリウレタンのハードセグメントは、有機ジイソシアナート成分に相当する4，4'-ジフェニルメタンジイソシアナート成分、鎖伸長剤成分に相当する1，4-ブタンジオール成分および高分子ジオール成分の分子鎖末端を形成していた短鎖ジオール成分に相当する3-メチル-1，5-ペンタンジオール成分から構成されるか、または該4，4'-ジフェニルメタンジイソシアナート成分および該3-メチル-1，5-ペンタンジオール成分から構成される。第1図において、各ピークにつけた数字は、そのピークを占めるハードセグメントにおける4，4'-ジフェニルメタンジイソシアナート成分と1，4-ブタンジオール成分からなる繰り返し単位の繰り返し数を表す。ただし、この例では、繰り返し数が4以上ではピークが明確に分割されなかったため、繰り返し数が4以上である場合すべてを仮に4として表記している。すなわち、第1図において0～4の整数を付して示したハードセグメントの構造は次のとおりである。



〔上記各式中、MPDは3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分  
 $(-O-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-OH)$ を表し、MDIは  
 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート成分  
 $(-C(=O)-NH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-C(=O)-)$ を表し、BDは1,4-  
 ブタンジオール成分  
 $(-O-(CH_2)_4-O-)$ を表す。〕

なお、長鎖ハードセグメントの溶融加熱保持率を測定するための熱可塑性ポリウレタン組成物(III)の溶融処理は、例えば、熱可塑性ポリウレタン組成物を脱水乾燥後、ラボプラストミルで220℃で60分間、溶融状態で混練することによって行うことができる。

長鎖ハードセグメント含有率および長鎖ハードセグメントの溶融加熱処理後での保持率は、熱可塑性ポリウレタンの製造に使用する高分子ジオールにおけるチタン系エステル化触媒の活性低下の程度によって左右される。残存するチタン系エステル化触媒の活性が高い場合、高分子ジオールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)とのみかけの反応速度定数(k)が高くウレタン化重合反応が促進される反面、溶融重合で製造される熱可塑性ポリウレタンにおいては、長鎖ハードセグメント含有率が低くなりやすく、かつ長鎖ハードセグメント含有率の溶融加熱保持率が85%より低くなる。このように、残存するチタン系エステル化触媒の活性が高い熱可塑性ポリウレタンを溶融成形しても、成形性がよくなく、強伸度、圧縮永久歪、耐熱性、耐加水分解性等の性能に劣る成形物しか得られない。したがって、熱可塑性ポリウレタンの長鎖ハードセグメントの溶融加熱保持率を85%以上とする目的においては、該熱可塑性ポリウレタンにおけるチタン系エステル化触媒の活性が十分に低いことが重要である。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物(III)は、220℃で6分間溶融処理後に溶融押出しし、次いで20℃、60%RH(相対湿度)で

24時間放置した場合における対数粘度の保持率が85%以上である。

上記のように熱可塑性ポリウレタンにおけるチタン系エステル化触媒の活性が十分に低い場合、長鎖ハードセグメント含有率の熔融加熱保持率を85%以上とすることが可能であるが、熔融押出し後における対数粘度保持率を85%以上とするためには、0.5～15ppmの範囲内の適切な濃度のスズ化合物を含有させることが重要である。

チタン系エステル化触媒の活性が十分に低い高分子ジオールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)とのみかけの反応速度定数(k)は、スズ化合物が存在すれば、該スズ化合物のウレタン化触媒活性のために高められる。しかし、チタン系エステル化触媒の活性が十分に低い高分子ジオールを使用して、適切な濃度のスズ化合物の存在下に熔融重合を行った場合に製造される熱可塑性ポリウレタン組成物では、長鎖ハードセグメント含有率が高く、かつ長鎖ハードセグメント含有率の熔融加熱保持率が85%以上となるのみならず、熔融押出し後における対数粘度保持率も85%以上とすることができる。このような、長鎖ハードセグメント含有率の熔融加熱保持率が85%以上であり、かつ熔融押出し後における対数粘度保持率が85%以上である熱可塑性ポリウレタン組成物は、成形性に優れ、しかも強伸度、圧縮永久歪、耐熱性、耐加水分解性等の性能に優れる熔融成形物が得られる。

なお、高分子ジオール製造においては、エステル化触媒としてチタン系触媒の外に、スズ系エステル化触媒も知られている。しかしながら、スズ系エステル化触媒はチタン系エステル化触媒に比べてエステル化触媒活性が低いため、スズ系エステル化触媒をチタン系触媒程度の低濃度で高分子ジオールの製造に使用しても、得られる高分子ジオールの分子量を所望の値に到達させるために長時間を要するため実用的でない。スズ系エステル化触媒を高濃度で使用した場合、高分子ジオールの製造時

間の短縮は可能であるが、該高分子ジオールを用いて得られる熱可塑性ポリウレタンの長鎖ハードセグメント含有率の熔融加熱保持率が低下しやすくなるため、好ましくない。

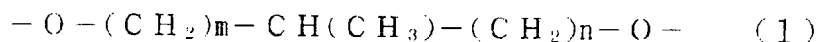
本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物（III）は、例えば、チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより得られた高分子ジオールを、所定濃度のスズ化合物（II）の存在下に、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤と重合することによって製造するのが、ウレタン化重合時間が短縮される点などから好ましい。すなわち、スズ化合物（II）の添加は、熱可塑性ポリウレタン（I）の製造後に行うことも可能であるが、高分子量の熱可塑性ポリウレタン（I）を均質にかつ生産性よく製造し得ることから、高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤の重合反応の終了前に行うことが好ましい。したがって、高分子ジオール製造中の段階、高分子ジオール製造後かつ熱可塑性ポリウレタン重合前の段階、または熱可塑性ポリウレタン重合中にスズ化合物（II）を添加するのがよい。これらのなかでも、スズ化合物（II）を高分子ジオールに添加した後に、熱可塑性ポリウレタン組成物（III）を得るための高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤のウレタン化重合反応に使用するのが実用上好都合である。スズ化合物の高分子ジオールへの添加は、高分子ジオールを、必要に応じて加熱下に、攪拌しながら、これにスズ化合物を添加することにより行うことができる。

本発明の熱可塑性ポリウレタンを製造するための高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤の重合反応においては、公知のウレタン化反応の技術を採用することができる。本発明者らの研究によれば、熔融重合法、なかでも溶媒の実質的な不存在下における熔融重合法が好ましく、多軸スクリー型押出機を用いる連続熔融重合法がとくに好ま

しい。連続溶融重合法で得られた熱可塑性ポリウレタンは、例えば80～130℃の固相重合で得られた熱可塑性ポリウレタンに比べ、均質性および強度に優れ、フィルムに成形したときにフィッシュアイの発生が少なくなる。溶融重合温度は特に制限されないが、180～260℃の範囲内が好ましい。260℃以下に保つことにより、得られる熱可塑性ポリウレタンの耐熱性および成形性が向上し、一方180℃以上に保つことにより、得られる熱可塑性ポリウレタンの成形性および品質を良好にすることが可能になる。

なお、熱可塑性ポリウレタンの重合過程または重合後に、着色剤、滑剤、結晶化核剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐加水分解安定剤、防黴剤などの添加剤を適宜加えてもよい。

本発明の効果は様々な硬度の熱可塑性ポリウレタンにおいて発揮されるが、JIS-A硬度で75度以下の低硬度の熱可塑性ポリウレタンにおいて、とくに顕著に発揮される。これは、低硬度ポリウレタンの製造では比較的分子量の高い高分子ジオールが好適に使用されるが、高分子量の高分子ジオールと有機ジイソシアナートとの間における低い相溶性に由来すると思われる低下したウレタン化反応性を、スズ化合物が顕著に向上させるためであると推定される。この観点から、成形性に優れ、しかも強伸度、圧縮永久歪み、耐熱性、耐加水分解性等の性能に優れる溶融成形物を与える熱可塑性ポリウレタン組成物を提供するという本発明の効果が、とくに効果的に発揮される代表例としては、熱可塑性ポリウレタン(I)が、下記一般式(1)



(式中、mおよびnは、それぞれ、1以上であり、かつ両者の和が4～9の範囲内となる整数を表す)

で示されるジオール成分を全短鎖ジオール成分の30モル%以上含有し、

かつ数平均分子量が3000～8000である高分子ジオール（A'）、有機ジイソシアナート（B'）および鎖伸長剤（C'）を、（B'）（A'）のモル比が2.8～8.0となる割合で重合して得られる熱可塑性ポリウレタンである場合である。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物（III）は射出成形、押出成形等の熔融成形に供することができる。得られた成形物は、熔融成形後、熱処理を施すことによって優れた性能を安定に発揮することが可能となる。熱処理は、50～110℃の範囲内の温度において1～24時間加熱することによって行うことが好ましい。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物（III）は射出成形、押出成形等の熔融成形を行っても、熔融成形後のポリウレタンの分子量の回復（増加）が早いため、分子量低下に伴う成形物の物性低下および膠着が抑制され、成形性に優れるとともに、強伸度、圧縮永久歪み、耐熱性、耐加水分解性等の諸性能に優れた成形物を与える。このため、該熱可塑性ポリウレタン組成物（III）は、シート、フィルム、ロール、ギア、ソリッドタイア、ベルト、ホース、チューブ、パッキング材、エアバッグ、時計バンド、防振材、靴底、スポーツ靴、機械部品、自動車用部品、スポーツ用品、人工皮革などの広範な各種の用途に使用することができる。

さらに本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物（III）は、熔融紡糸によるポリウレタン弾性繊維の製造においても優れた効果を発揮する。

熔融紡糸により得られるポリウレタン弾性繊維は熱セット性、耐摩耗性、耐塩素性、透明性等に優れていること、およびコストが低いことなどから注目され、生産量が伸びている。しかしながら、熔融紡糸法では、熔融押出しされた直後のポリウレタンは、イソシアナート基と水酸基との解離が熱的に生じているため、分子量が低くなっている。紡糸ノズル



からの吐出後、冷却されるに伴ってウレタン結合が再形成され、ポリウレタン分子量が回復（上昇）する結果、紡糸引取りが可能となるが、分子量の上昇が遅いと断糸が起こりやすくなる。またポリウレタン分子量の上昇が遅いと、紡糸引取り後、巻き取られた繊維が膠着を生じやすくなり、解舒性不良等の欠点につながる。

本発明のポリウレタン組成物（III）は、ウレタン化反応性が高いために、熱可塑性ポリウレタン本来の耐熱水性、耐加水分解性等の性能を低下させることなく、紡糸時の断糸および膠着を抑え、整経、編み立て、染色等の各種加工性に優れた弾性繊維を与える。このため、本発明のポリウレタン組成物（III）は、高速紡糸に付することも可能である。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

なお、以下の実施例、比較例および参考例において、高分子ジオールのイソシアナート基に対する反応性；熱可塑性ポリウレタンの対数粘度、長鎖ハードセグメント含有率（長鎖H S含有率）とその溶融加熱保持率、対数粘度保持率、強伸度、硬度、成形性（成形歪み）、圧縮永久歪み、ビカット軟化点（耐熱性）、耐寒性および耐加水分解性；ならびに弾性繊維の強伸度、弾性回復率、耐熱水性、耐加水分解性および断糸率は、それぞれ以下の方法により測定した。

#### [高分子ジオールのイソシアナート基との反応性]

反応容器に高分子ジオールと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナートとを3 : 1のモル比で仕込み、90℃の条件下に攪拌しながら、一定時間ごとに反応物の一部を採取した。採取した反応物に、0.01Nのジ-n-ブチルアミンのN, N-ジメチルホルムアミド溶液の一定量を加えて溶解した後、0.01Nの塩酸のメタノール溶液でブロムフェノールブルーを指示薬として中和滴定を行うことによって該各時間ごとのイソシアナート基（-NCO）の残存量を求めた。この残存量から各

時間ごとのウレタン基（ $-\text{NHCOO}-$ ）の濃度を算出した。

ウレタン化反応速度は、水酸基とイソシアナート基の各々の濃度の一次に比例することから、上記で求めたウレタン基の濃度を下記の数式に代入して、二次反応速度定数（ $k$ ）を算出した。

$$k t = [1 / (a - b)] \cdot \ln [b(a - x) / \{a(b - x)\}]$$

式中、

$k$  : 反応速度定数（リットル／ $\text{mol} \cdot \text{分}$ ）

$t$  : 反応時間（反応物の採取時間）（分）

$a$  : 水酸基（ $\text{OH}$ ）の初濃度（ $\text{mol} / \text{リットル}$ ）

$b$  : イソシアナート基（ $-\text{NCO}$ ）の初濃度（ $\text{mol} / \text{リットル}$ ）

$x$  : 時間  $t$  におけるウレタン基（ $-\text{NHCOO}-$ ）の濃度

（ $\text{mol} / \text{リットル}$ ）

[対数粘度]

ペレット（溶融押出したストランド状物を切断後、 $80^\circ\text{C}$ で4時間乾燥したもの）、射出成形物（射出成形後、 $80^\circ\text{C}$ で4時間放置したもの）またはポリウレタン弾性繊維から採取したポリウレタン試料を、 $n$ -ブチルアミンを1重量%含む $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド溶液に濃度 $0.5 \text{ g} / \text{dl}$ になるように溶解した。 $20^\circ\text{C}$ で24時間経過後における溶液について、 $30^\circ\text{C}$ の条件でウベローデ型粘度計により落下時間を測定し、下記の式に基づいて $30^\circ\text{C}$ における対数粘度を算出した。

$$\text{対数粘度} = [\ln (t / t_0)] / c$$

式中、

$t$  : 試料溶液の落下秒数

$t_0$  :  $n$ -ブチルアミンを1重量%含む $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド溶液の落下秒数

$c$  : 試料濃度（約 $0.5 \text{ g} / \text{dl}$ ）

[長鎖ハードセグメント含有率(長鎖HS含有率)]

ポリウレタンまたはその溶融成形物から採取した試料の2gにテトラヒドロフラン(THF)5mlを加え、サンプルを膨潤させた。2時間後、0.01Nの水酸化カリウムのメタノール溶液25mlをさらに加え、50℃で5日間攪拌することにより、ポリウレタンを分解(エステル結合を切断)させた。分解後、50℃で2時間以内に溶媒を蒸発除去し、残留物を1000mlの水に入れた後、濾紙で濾過し、析出したハードセグメント由来の化合物を取得した。このハードセグメント由来の化合物を十分に乾燥した後、0.020gを秤取し、N-メチルピロリドン(NMP)2.0mlおよびTHF6.0mlを加えて溶解し、以下の装置および条件でGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)分析を行った。

島津製高速液体クロマトグラフ LC-9A

島津製カラムオーブン CTO-6A(40℃)

島津製高速液体クロマトグラフ用示差屈折計検出器

RID-6A

島津製クロマトバック C-R4A

カラム: 昭和電工製 Shodex GPC KF-802

昭和電工製 Shodex GPC KF-802.5

サンプル20 $\mu$ lを注入し、溶媒(THF)の流量を1.0ml/分とした。測定後の解析には、溶出曲線とベースライン間の面積を求め、分離が完全でないピークについては、第1図のように垂直分割して処理した。また、鎖伸長剤または有機ジイソシアナートとして2種類以上の化合物を混合して用いたポリウレタンでは、各ピークにショルダー部を生じる場合があるが、通常、ピークの分割処理には支障ない。このようにして、有機ジイソシアナート成分と鎖伸長剤成分とからなる繰り返し

単位が3個以上のハードセグメント由来の化合物を長鎖ハードセグメントと定義し、全ハードセグメントに対する長鎖ハードセグメントのGPC面積分率を長鎖ハードセグメント含有率（重量％）とみなした。

〔長鎖ハードセグメント含有率の熔融加熱保持率〕

ポリウレタン60gを90℃で3時間、真空脱水後、ラボプラストミル（東洋精機社製）を用いて、窒素雰囲気下に、220℃で60分間、熔融状態で混練し、混練前後のポリウレタンについて、それぞれ前記と同様の長鎖ハードセグメント含有率を求めた。混練前のポリウレタンにおける長鎖ハードセグメント含有率に対する混練後のポリウレタンにおける長鎖ハードセグメント含有率の割合を熔融加熱保持率とした。

〔対数粘度保持率〕

90℃で3時間、真空脱水したポリウレタン（またはポリウレタン弾性繊維）の2gをフローテスター（島津製CFT-500形）中において220℃で6分間熔融保持した後、熔融押出しし、次いで60％の相対湿度下に、20℃で24時間放置した。この熔融保持前（ただし真空脱水後）のポリウレタンおよび20℃での放置後の押出成形物について、それぞれ対数粘度を測定した。該熔融保持前のポリウレタンの対数粘度に対する該放置後の押出成形物の対数粘度の割合を求め、これを対数粘度保持率とした。

〔ポリウレタンシートの強伸度〕

JIS K-7311に従って測定した。すなわち、射出成形により得られた厚さ2mmのポリウレタンシートからダンベル状試験片を作製し、引張速度30cm/分で破断強度および破断伸度を測定した。

〔ポリウレタン弾性繊維の強伸度〕

JIS L-1013に従って測定した。

〔硬度〕

射出成形により得られた厚さ2 mmのポリウレタンシートを6枚重ね、ショアーA硬度計により測定した。

[成形性(成形歪み)]

直径120 mmの金型を使用して射出成形により厚さ2 mmの円盤に成形し、射出方向における円盤の直径を測定した。下記式に示すように、成形歪みを、縮んだ長さの金型寸法に対する割合で評価した。

$$\text{成形歪み}(\%) = [(L_1 - L_2) / L_1] \times 100$$

式中、 $L_1$ : 金型寸法(120 mm)

$L_2$ : 射出方向における成形円盤の直径(mm)

[圧縮永久歪み]

射出成形により得られたサンプルを80℃で4時間処理後、JIS K-7311に従って、試験片の圧縮割合25%、熱処理温度70℃、圧縮時間22時間の条件で圧縮試験を行って評価した。

[ビカット軟化点(耐熱性)]

射出成形により得られたサンプルを80℃で4時間処理した後、荷重1 kgfの条件下に、JIS K-7206に準じて行った。

[耐寒性]

厚さ2 mmのポリウレタンシートから作製した試験片の動的粘弾性を周波数11 Hzで測定し、動的損失弾性率( $E''$ )がピークとなる温度( $T_\alpha$ )を求め、それにより耐寒性を評価した。

[耐加水分解性]

厚さ2 mmのポリウレタンシートから作製したダンベル状試験片を70℃、95%の相対湿度下に21日間放置し、その前後での試験片の破断強度を測定し、該放置前の強度に対する放置後の強度の保持率を求め、これを耐加水分解性の尺度とした。

[ポリウレタン弾性繊維の弾性回復率]

試料を300%伸長し10分間保持した後、張力を除き、2分間放置した後の弾性回復率(%)を、下記式に従って測定した。

$$\text{弾性回復率} = [1 - (L - L_0) / L_0] \times 100$$

式中、L : 張力除去後2分間放置した後の試料の長さ

L<sub>0</sub> : 伸長前の試料の長さ

[ポリウレタン弾性繊維の耐熱水性]

弾性繊維試料を木枠等を使用して200%伸長した状態で固定し、加圧下に130℃の熱水で30分間処理した後、200%伸長のまま測定したときの応力を測定した[これをR(g/80dr)とする]。また、かかる熱水処理後の弾性繊維試料について、応力解放直後の長さを測定し、次式にしたがい残留歪みを計算した[これをS(%)とする]。

$$S = [(L - L_0) / (2L_0)] \times 100$$

式中、L : 熱水処理後の試料の長さ

L<sub>0</sub> : 熱水処理前の試料の長さ

残留歪みSは、熱水処理後の試料の伸びを表す尺度であり、この値が小さいものほど耐熱水性に優れることになる。

[ポリウレタン弾性繊維の耐加水分解性]

太さ40drのポリウレタン弾性繊維を、自然長の状態で70℃、95%の相対湿度下に35日間放置した。その前後における弾性繊維の破断強度を測定し、該放置前の強度に対する放置後の強度の保持率を求め、これを耐加水分解性の尺度とした。

[断糸率]

紡糸時における断糸率を、下記の基準で評価した。

○ : 断糸回数が0.01回/kg(ポリウレタン)以下

△ : 断糸回数が0.01~0.05回/kg(ポリウレタン)

× : 断糸回数が0.05回/kg(ポリウレタン)以上

実施例、比較例および参考例においては、用いた化合物を略号を用いて示すことがある。略号と化合物の関係は第1表のとおりである。

第1表

略号	化 合 物
P M P A	3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸とから得られるポリエステルジオール
P B A	1, 4-ブタンジオールとアジピン酸とから得られるポリエステルジオール
P M A Z	3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアゼライン酸とから得られるポリエステルジオール
M D I	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート
B D	1, 4-ブタンジオール
D B A	ジブチルスズジアセテート
D B L	ジブチルスズジラウレート

〔参考例1〕（ポリエステルジオールの製造）

3-メチル-1, 5-ペンタンジオール3000gおよびアジピン酸2920gを反応器に仕込み、常圧下、200℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が30以下になった時点でテトライソプロピルチタネート90mgを加え、200～100mmHgに減圧しながら反応を続けた。酸価が1.0になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。その結果、酸価が0.1、数平均分子量が2000のPMPA（以下、これをPMPA-Aと称する）を4820g得た。

このPMPAの反応速度定数を上記した方法により調べたところ、 $0.5 (1/\text{mol} \cdot \text{min})$ であった。

〔参考例2〕（チタン系エステル化触媒の水による失活）

参考例1で得られたPMPA-Aの1000gを100℃に加熱し、これに水20g（2重量%）を加えて攪拌しながら2時間加熱を継続す

ることによりチタン系エステル化触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。このような処理に付して得られたPMPA（以下、これをPMPA-Bと称する）の反応速度定数は、 $0.08 \text{ (l/mol} \cdot \text{min)}$ であった。

〔参考例3〕（ポリエステルジオールの製造）

1, 4-ブタンジオール2200gおよびアジピン酸2920gを反応器に仕込み、参考例1と同様にエステル化反応を行い、酸価が0.15、数平均分子量が2000のPBA（以下、これをPBA-Aと称する）を4180g得た。

これを参考例2と同様にしてチタン系触媒の失活処理に付した後、減圧下で水を留去した。このような処理に付して得られたPBA（以下、これをPBA-Bと称する）の反応速度定数は $0.1 \text{ (l/mol} \cdot \text{min)}$ であった。

〔参考例4〕

3-メチル-1, 5-ヘンタンジオール2700gおよびアジピン酸2920gを反応器に仕込み、参考例1と同様にエステル化反応を行い、酸価が0.1、数平均分子量が5000のPMPA（以下、これをPMPA-Cと称する）を4670g得た。

このPMPAの反応速度定数を上記の方法により調べたところ、 $0.3 \text{ (l/mol} \cdot \text{min)}$ であった。

〔参考例5〕（チタン系触媒の水失活）

参考例4で得られたPMPA-Cを用いる以外は参考例2と同様にしてチタン系触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。このような処理に付して得られたPMPA（以下、これをPMPA-Dと称する）の反応速度定数は $0.05 \text{ (l/mol} \cdot \text{min)}$ であった。

〔実施例1〕



参考例2で得られたPMPA (PMPA-B) にジブチルスズジアセテート 3 ppm (スズ原子として 1 ppm) を加え、PMPA 組成物 (以下、これをPMPA 組成物Eと称する) を得た。このPMPA 組成物Eの反応速度定数は 0.5 ( $l/mol \cdot min$ ) であった。

30φでL/D=36の同軸方向に回転する二軸スクルー型押出機に、80℃に加熱したPMPA 組成物E、80℃に加熱した1,4-ブタンジオール (BD) および50℃に加熱溶融させたMDIを、これら (PMPA : BD : MDI) のモル比が1 : 3 : 4.01となる割合で、かつ総量が300g/分になる速度で定量ポンプから連続的に仕込むことにより、240~250℃で連続溶融重合反応を行った。生成した熱可塑性ポリウレタンの溶融物をストランド状で水中へ連続的に押し出し、次いでベレタイザーで切断することにより、ペレットに成形した。

このペレットを80℃で20時間乾燥した後、対数粘度、長鎖ハードセグメント含有率とその溶融加熱保持率および対数粘度保持率を測定した。また、200℃で射出成形して厚さ2mmのポリウレタンシートをつくり、80℃で8時間放置後の対数粘度を測定した。同時にこのシートからダンベル状試験片を作製し、強度、伸度、硬度、成形歪み、圧縮永久歪み、ビカット軟化点、耐寒性および耐加水分解性を評価した。

得られた結果を第2表~第4表に示す。

#### [実施例2]

参考例2で得られたPMPA (PMPA-B) にジブチルスズジラウレート 10 ppm (スズ原子として 1.9 ppm) を加え、PMPA 組成物 (以下、これをPMPA 組成物Fと称する) を得た。このPMPA 組成物Fの反応速度定数は 0.9 ( $l/mol \cdot min$ ) であった。

このPMPA 組成物Fを用いる以外は実施例1と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペ

レットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第2表～第4表に示す。

#### [実施例3]

参考例3で得られたPBA(PBA-B)にジブチルスズジアセテート5ppm(スズ原子として1.7ppm)を加え、PBA組成物(以下、これをPBA組成物Cと称する)を得た。このPBA組成物Cの反応速度定数は0.8(1/mol・min)であった。

このPBA組成物C、BDおよびMDIを、これらのモル比が1:3.2:4.2となり、かつこれらの総量が300g/分になる速度で定量ポンプにより、連続的に仕込むようにしたこと以外は実施例1と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第2表～第4表に示す。

#### [実施例4]

参考例5で得られたPMPA(PMPA-D)にジブチルスズジアセテート15ppm(スズ原子として5.1ppm)を加え、PMPA組成物(以下、これをPMPA組成物Gと称する)を得た。このPMPA組成物Gの反応速度定数は0.8(1/mol・min)であった。

このPMPA組成物G、BDおよびMDIを、これらのモル比が1:3.7:4.72となり、かつこれらの総量が270g/分になる速度で定量ポンプにより、連続的に仕込むようにしたこと以外は実施例1と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第2表～第4表に示す。

〔実施例5〕

参考例5で得られたPMPA（PMPA-D）にジブチルスズジウレート25ppm（スズ原子として4.7ppm）を加え、PMPA組成物（以下、これをPMPA組成物Hと称する）を得た。このPMPA組成物Hの反応速度定数は1.0（ $1/\text{mol} \cdot \text{min}$ ）であった。

このPMPA組成物H、BDおよびMDIを、これらのモル比が1：2.8：3.8となり、かつこれらの総量が270g/分になる速度で定量ポンプにより、連続的に仕込むようにしたこと以外は実施例1と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第2表～第4表に示す。

〔実施例6〕

参考例5で得られたPMPA（PMPA-D）にジブチルスズシアセテート40ppm（スズ原子として13.5ppm）を加えPMPA組成物（以下、これをPMPA組成物Iと称する）を得た。このPMPA組成物Iの反応速度定数は3.0（ $1/\text{mol} \cdot \text{min}$ ）であった。

このPMPA組成物I、BDおよびMDIを、これらのモル比が1：2.5：3.52となり、かつこれらの総量が270g/分になる速度で定量ポンプにより、連続的に仕込むようにしたこと以外は実施例1と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第2表～第4表に示す。

〔比較例1〕

チタン系エステル化触媒の失活処理を行っていないPMPA（PMPA-A）をそのまま（スズ化合物を添加することなく）用いた以外は実施例1と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第3表および第4表に示す。

〔比較例2〕

参考例2で得られたPMPA（PMPA-B）をそのまま（スズ化合物を添加することなく）用いた以外は、実施例1と同様にして（PMPA、BDおよびMDIを、これらのモル比が1：3：4.01となり、かつこれらの総量が300g/分になるように定量ポンプにより連続的に仕込むようにして）、連続溶融重合反応を試みたが、ストランドの引取り性が悪く、ストランドの垂れ下がり、太さ斑が生じ、さらにストランド切断時に回転刃への巻き付きが頻発した結果、ミスカットが極端に増大し、安定にペレット化できなかった。

そこで原料の供給速度を200g/分に低下させたところペレット化が可能となった。得られた乾燥後の熱可塑性ポリウレタンペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第3表および第4表に示す。

〔比較例3〕

チタン系エステル化触媒の失活処理を行っていないPMPA（PMPA-C）をそのまま（スズ化合物を添加することなく）用い、かつ原料組成を第3表に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第3表および第4表に示す。

[比較例4]

参考例5で得られたPMPA (PMPA-D) をそのまま (スズ化合物を添加することなく) 用いた以外は、実施例6と同様にして (原料をPMPA : BD : MDIのモル比が1 : 2.5 : 3.52となり、かつこれらの総量が270 g/分になるように定量ポンプにより連続的に仕込むようにして)、連続溶融重合反応を試みたが、まったくストランドの引取りができなかった。

そこで原料の供給速度を100 g/分に低下させたところペレット化が可能となった。得られた乾燥後の熱可塑性ポリウレタンペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第3表および第4表に示す。

[比較例5]

参考例5で得られたPMPA (PMPA-D) にジブチルスズジアセテート80 ppm (スズ原子として27 ppm) を加え、PMPA組成物 (以下、これをPMPA組成物Jと称する) を得た。このPMPA組成物Jの反応速度定数は7.1 (1/mol・min) であった。

このPMPA組成物Jを用いた以外は実施例6と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化および乾燥を行い、熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。このペレットおよびそれからの成形物を用いて各種評価を行った。

得られた結果を第2表～第4表に示す。

[参考例6]

3-メチル-1,5-ペンタンジオール3000 gおよびアゼライン酸3760 gを反応器に仕込み、常圧下、200℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が30以下になっ

た時点でテトライソプロピルチタネート 90 mg を加え、200～100 mmHg に減圧しながら反応を続けた。酸価が 1.0 になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。その結果、酸価が 0.1、数平均分子量が 2000 の PMAZ（以下、これを PMAZ-A と称する）を 5700 g 得た。

この PMAZ の反応速度定数を上記した方法により調べたところ、0.55 ( $l/mol \cdot min$ ) であった。

#### [参考例 7]

参考例 6 で得られた PMAZ-A の 1000 g を 100℃ に加熱し、これに水 20 g (2 重量%) を加えて攪拌しながら 2 時間加熱することによりチタン系エステル化触媒を失活させた後、減圧下で水を留去した。このような処理に付して得られた PMAZ（以下、これを PMAZ-B と称する）の反応速度定数は 0.09 ( $l/mol \cdot min$ ) であった。

#### [実施例 7]

参考例 7 で得られた PMAZ (PMAZ-B) にジブチルスズジアセテート 12 ppm (スズ原子として 4.1 ppm) を加え、PMAZ 組成物（以下、これを PMAZ 組成物 C と称する）を得た。この PMAZ 組成物 C の反応速度定数は 1.5 ( $l/mol \cdot min$ ) であった。

30φ で  $L/D = 36$  の同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機に、80℃ に加熱した PMAZ 組成物 C、80℃ に加熱した BD および 50℃ に加熱溶融させた MDI を、これらのモル比 (PMAZ : BD : MDI のモル比) が 1 : 2 : 3.09 となる割合で、定量ポンプから連続的に仕込むことにより、240～250℃ で連続溶融重合反応を行い、生成した熱可塑性ポリウレタンの溶融物をそのまま紡糸機に供給し、紡糸温度 220℃、冷却風の露点 10℃、紡糸速度 500 m/分の条件で紡糸を行い、ボビンに巻き取り、40 デニール・1 フィラメントのポリ

ウレタン弾性繊維を得た。

この繊維を、露点が $-30^{\circ}\text{C}$ となる湿度下に、 $90^{\circ}\text{C}$ で24時間、熱処理し、さらに、50%の湿度下に、 $25^{\circ}\text{C}$ で3日間放置した後、各種物性を測定した。

また、この紡糸において弾性繊維を巻き取ったボビンを $25^{\circ}\text{C}$ 、50%（相対湿度）の条件下に24時間放置した後、弾性繊維の対数粘度を測定した。また、紡糸において弾性繊維を巻き取ったボビンを $40^{\circ}\text{C}$ 、減圧下で3時間乾燥した後の弾性繊維におけるポリウレタン、および該ポリウレタンを $220^{\circ}\text{C}$ で60分間、熔融状態で混練りした後のポリウレタンについて、それぞれアルカリ分解し、取り出したハードセグメント成分をGPCで分析した。このようにして長鎖ハードセグメント含有率の熔融加熱保持率を求めた。

得られた結果を、第2表、第5表および第6表に示す。

#### [実施例8]

紡糸速度800m/分で紡糸した以外は実施例7と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。得られた結果を第5表および第6表に示す。

#### [実施例9]

参考例7で得られたPMAZ（PMAZ-B）にジブチルスズジラウレート10ppm（スズ原子として1.9ppm）を加え、PMAZ組成物（以下、これをPMAZ組成物Dと称する）を得た。このPMAZ組成物Dの反応速度定数は0.8（ $1/\text{mol} \cdot \text{min}$ ）であった。

PMAZ組成物Dを用いた以外は実施例7と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第2表、第5表および第6表に示す。

#### [実施例10]

参考例2で得られたPMPA（PMPA-B）にジブチルスズジアセテート10ppm（スズ原子として3.4ppm）を加え、PMPA組成物（以下、これをPMPA組成物Kと称する）を得た。このPMPA組成物Kの反応速度定数は2.0（ $1/\text{mol} \cdot \text{min}$ ）であった。

PMPA組成物Kを用いた以外は実施例7と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第2表、第5表および第6表に示す。

#### [実施例11]

参考例2で得られたPMPA（PMPA-B）にジブチルスズジアセテート5ppm（スズ原子として1.7ppm）を加え、PMPA組成物（以下、これをPMPA組成物Lと称する）を得た。このPMPA組成物Lの反応速度定数は1.1（ $1/\text{mol} \cdot \text{min}$ ）であった。

PMPA組成物Lを用いた以外は実施例7と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第2表、第5表および第6表に示す。

#### [比較例6]

参考例6で得られたPMAZ（PMAZ-A）をそのまま（スズ化合物を添加することなく）用いた以外は実施例7と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第5表および第6表に示す。

#### [比較例7]

参考例7で得られたPMAZ（PMAZ-B）をそのまま（スズ化合物を添加することなく）用いた以外は実施例7と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第5表および第6表に示す。

#### [比較例8]



参考例 6 で得られた PMAZ (PMAZ-A) をそのまま (スズ化合物を添加することなく) 用い、かつ紡糸速度を 800 m/分に変更した以外は、実施例 7 と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第 5 表および第 6 表に示す。

[比較例 9]

参考例 7 で得られた PMAZ (PMAZ-B) をそのまま (スズ化合物を添加することなく) 用い、かつ紡糸速度を 800 m/分に変更した以外は、実施例 7 と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第 5 表および第 6 表に示す。

[比較例 10]

参考例 7 で得られた PMAZ (PMAZ-B) にジブチルスズジアセテート 100 ppm (スズ原子として 33.8 ppm) を加え、PMAZ 組成物 (以下、これを PMAZ 組成物 E と称する) を得た。この PMAZ 組成物 E の反応速度定数は 9.2 ( $l/mol \cdot min$ ) であった。

PMAZ 組成物 E を用い、かつ紡糸速度を 800 m/分に変更した以外は実施例 7 と同様にして、重合および紡糸を行い、得られたポリウレタン弾性繊維の物性を測定した。

得られた結果を第 2 表、第 5 表および第 6 表に示す。

第 2 表

	ポリエステルジオール		チタン 系触媒 失活の 有無	スズ化合物			反応速度 定数 k (1/mol・分)
	種 類	数平均 分子量		種類	添加量（ポリエステル ジオール基準）		
					スズ化合物 (ppm)	スズ原子 換算(ppm)	
参考例1	PMPA-A	2000	なし	—	—	—	0.5
参考例2	PMPA-B	2000	あり	—	—	—	0.08
参考例3	PBA-B	2000	あり	—	—	—	0.1
参考例4	PMPA-C	5000	なし	—	—	—	0.3
参考例5	PMPA-D	5000	あり	—	—	—	0.05
参考例6	PMAZ-A	2000	なし	—	—	—	0.55
参考例7	PMAZ-B	2000	あり	—	—	—	0.09
実施例1	PMPA組成物E	2000	あり	DBA	3	1.0	0.5
実施例2	PMPA組成物F	2000	あり	DBL	10	1.9	0.9
実施例3	PBA組成物C	2000	あり	DBA	5	1.7	0.8
実施例4	PMPA組成物G	5000	あり	DBA	15	5.1	0.8
実施例5	PMPA組成物H	5000	あり	DBL	25	4.7	1.0
実施例6	PMPA組成物I	5000	あり	DBA	40	13.5	3.0
実施例7	PMAZ組成物C	2000	あり	DBA	12	4.1	1.5
実施例9	PMAZ組成物D	2000	あり	DBL	10	1.9	0.8
実施例10	PMPA組成物K	2000	あり	DBA	10	3.4	2.0
実施例11	PMPA組成物L	2000	あり	DBA	5	1.7	1.1
比較例5	PMPA組成物J	5000	あり	DBA	80	27	7.1
比較例10	PMAZ組成物E	2000	あり	DBA	100	33.8	9.2

第3表

	ポリウレタン製造条件				ポリウレタンペレット				
	ポリエステルオール (モル比)	MDI (モル比)	BD (モル比)	生産 速度 (g/分)	Sn含有率 (Sn原子換算) (ppm)	対数 粘度 (dl/g)	長鎖 含有率 (%)	熔融加熱 保持率 (%)	対数粘度 保持率 (%)
実施例 1	PMP A組成物 E (1)	(4.01)	(3)	300	0.61	1.08	70	95	90
実施例 2	PMP A組成物 F (1)	(4.01)	(3)	300	1.16	1.05	70	94	92
実施例 3	P B A組成物 C (1)	(4.2)	(3.2)	300	1.02	1.00	75	92	89
実施例 4	PMP A組成物 G (1)	(4.72)	(3.7)	270	3.92	1.20	73	95	91
実施例 5	PMP A組成物 H (1)	(3.8)	(2.8)	270	3.79	1.03	68	96	92
実施例 6	PMP A組成物 I (1)	(3.52)	(2.5)	270	11.06	1.15	62	89	96
比較例 1	PMP A - A (1)	(4.01)	(3)	300	0	1.03	66	68	87
比較例 2	PMP A - B (1)	(4.01)	(3)	200	0	0.85	68	96	70
比較例 3	PMP A - C (1)	(4.72)	(3.7)	270	0	0.99	64	70	87
比較例 4	PMP A - D (1)	(3.52)	(2.5)	100	0	0.78	61	95	65
比較例 5	PMP A組成物 J (1)	(3.52)	(2.5)	270	22.11	1.07	59	75	94

第4表

	射出成形物								
	対数粘度 (dl/g)	硬度	強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸度 (%)	成形歪み (%)	圧縮永久 歪み(%)	ビカッ ト軟化点(°C)	耐寒性 Tα(°C)	耐加水分解 性(%)
実施例 1	1.02	88	580	600	0.8	42	100	-38	85
実施例 2	1.03	88	560	570	0.9	41	101	-38	84
実施例 3	0.98	90	590	510	0.6	40	110	-36	82
実施例 4	1.10	70	410	830	1.8	20	82	-58	78
実施例 5	0.95	65	350	940	2.0	22	70	-60	75
実施例 6	1.12	60	310	1080	2.8	25	60	-62	70
比較例 1	0.99	87	490	630	1.8	75	70	-35	65
比較例 2	0.71	87	440	520	0.8	65	79	-37	81
比較例 3	0.93	68	340	880	2.7	50	60	-53	56
比較例 4	0.72	59	200	1030	3.5	55	48	-61	67
比較例 5	1.06	59	210	1100	4.5	85	35	-49	45

第5表

	ポリウレタンおよび弾性繊維の製造条件				弾性繊維				
	ポリエステルジオール (モル比)	MDI (モル比)	BD (モル比)	紡糸 速度 (m/分)	Sn含有率 (Sn原子換算) (ppm)	対数 粘度 (dl/g)	長鎖H S 含有率 (%)	溶融加熱 保持率 (%)	対数粘度 保持率 (%)
実施例7	PMAZ組成物C(1)	(3.09)	(2)	500	2.78	1.25	63	94	93
実施例8	PMAZ組成物C(1)	(3.09)	(2)	800	2.78	1.23	63	94	92
実施例9	PMAZ組成物D(1)	(3.09)	(2)	500	1.29	1.28	64	95	89
実施例10	PMPA組成物K(1)	(3.09)	(2)	500	2.30	1.30	61	89	90
実施例11	PMPA組成物L(1)	(3.09)	(2)	500	1.15	1.21	61	90	88
比較例6	PMAZ-A	(3.09)	(2)	500	0	1.15	54	64	89
比較例7	PMAZ-B	(3.09)	(2)	500	0	1.05	64	96	75
比較例8	PMAZ-A	(3.09)	(2)	800	0	1.18	55	63	88
比較例9	PMAZ-B	(3.09)	(2)	800	0	0.98	61	93	74
比較例10	PMAZ組成物E(1)	(3.09)	(2)	800	22.9	1.31	57	70	96

第6表

	弾 性 繊 維						
	強 度 (g/d)	伸度 (%)	弾性回復 率 (%)	耐 熱 水 性		耐加水分解 性 (%)	断糸率
				R(g/80dr)	S (%)		
実施例7	1.5	480	95	1.6	65	91	○
実施例8	1.6	450	95	1.7	64	92	○
実施例9	1.6	470	94	1.6	65	90	○
実施例10	1.4	480	92	1.3	70	74	○
実施例11	1.5	460	93	1.3	69	75	○
比較例6	1.0	440	85	0.5	80	55	×
比較例7	1.2	450	95	1.2	66	91	△
比較例8	0.9	410	80	0.6	81	58	×
比較例9	1.0	390	90	1.0	70	85	×
比較例10	1.0	490	90	0.7	78	59	×

第2表～第6表によれば、チタン系エステル化触媒の活性を低下させていない高分子ジオールをウレタン化重合反応に使用して得られるスズ化合物を含有しない熱可塑性ポリウレタンにおいては、該熱可塑性ポリウレタンから得られる射出成形物および弾性繊維は耐熱性（ビカット軟化点）および耐加水分解性に劣っていることがわかる（実施例1、2と比較例1との対比；実施例4～6と比較例3との対比；実施例7～9と比較例6、8との対比）。

チタン系エステル化触媒の活性を低下させた高分子ジオールをスズ化合物の不存在下にウレタン化重合反応に使用した場合には、熱可塑性ポリウレタンの生産性に劣り、さらに得られた熱可塑性ポリウレタンの分子量（対数粘度）が低いほか、射出成形後の分子量上昇（対数粘度保持率）も小さく、得られた成形物は強度、圧縮永久歪み等の性能に劣っていることがわかる（比較例2、4）。また、このような熱可塑性ポリウレタンを弾性繊維の製造に供した場合、断糸率が高くなり、高速紡糸を行うとその傾向は一層顕著になることがわかる（比較例7、9）。

チタン系エステル化触媒の活性を低下させた高分子ジオールをスズ化合物の存在下にウレタン化重合反応に使用して得られた熱可塑性ポリウレタン組成物であっても、該スズ化合物の含有率がスズ原子換算で15ppmを越える場合には、該熱可塑性ポリウレタン組成物から得られる成形物は強度、圧縮永久歪み、耐熱性（ビカット軟化点）および耐加水分解性に劣っていることがわかる（比較例5）。またこの場合、該熱可塑性ポリウレタン組成物を使用して弾性繊維を製造する際に断糸率が高くなり、得られる弾性繊維も強度、耐熱水性および耐加水分解性に劣るものとなることがわかる（比較例10）。

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、成形性に優れ、強伸度、耐熱性、圧縮永久歪み、耐加水分解性等の諸性能に優れた成形物を与える。このため該熱可塑性ポリウレタン組成物は、シート、フィルム、ロール、ギア、ソリッドタイヤ、ベルト、ホース、チューブ、パッキング材、エアバッグ、時計バンド、防振材、靴底、スポーツ靴、機械部品、自動車用部品、スポーツ用品、人工皮革などの用途に使用することができる。

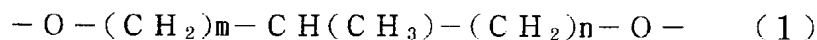
また本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物は、紡糸性に優れ、耐熱水性、耐加水分解性、解舒性等の諸性能に優れた繊維を与える。このため該熱可塑性ポリウレタン組成物は弾性繊維の素材としても有用である。



## 請 求 の 範 囲

1. 高分子ジオール成分（A）、有機ジイソシアナート成分（B）および鎖伸長剤成分（C）から構成される熱可塑性ポリウレタン（I）および該熱可塑性ポリウレタン（I）に対して0.3～1.5ppm（スズ原子換算）のスズ化合物（II）からなり、220℃で60分間熔融処理した場合における熱可塑性ポリウレタン（I）の長鎖ハードセグメント（1個の有機ジイソシアナート成分と1個の鎖伸長剤成分とからなる繰り返し単位が3個以上含まれるハードセグメント）の保持率が85%以上であり、かつ220℃で6分間熔融処理後に熔融押出しし、次いで20℃、60%RH（相対湿度）で24時間放置した場合における対数粘度の保持率が85%以上である熱可塑性ポリウレタン組成物。

2. 該熱可塑性ポリウレタン（I）が、下記一般式（1）



（式中、mおよびnは、それぞれ、1以上であり、かつ両者の和が4～9の範囲内となる整数を表す）

で示されるジオール成分を全短鎖ジオール成分の30モル%以上含有し、かつ数平均分子量が3000～8000である高分子ジオール（A'）、有機ジイソシアナート（B'）および鎖伸長剤（C'）を（B'）／（A'）のモル比が2.8～8.0となる割合で重合して得られる熱可塑性ポリウレタンである、請求の範囲第1項記載の熱可塑性ポリウレタン組成物。

3. チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより得られた高分子ジオールを、スズ化合物の存在下に、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤と熔融重合することからなる熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法。

4. チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン

系エステル化触媒の活性を低下させることにより高分子ジオールを製造し、該高分子ジオールにスズ化合物を添加することにより得られる高分子ジオール組成物を、有機ジイソシアナートおよび鎖伸長剤との熔融重合に使用する、請求の範囲第3項記載の熱可塑性ポリウレタン組成物の製造方法。

5. チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより高分子ジオールを製造し、該高分子ジオールにスズ化合物を添加することにより得られる高分子ジオール組成物。

6. チタン系エステル化触媒を使用して重合反応を行ったのち該チタン系エステル化触媒の活性を低下させることにより高分子ジオールを製造し、得られる高分子ジオールにスズ化合物を添加することからなる高分子ジオール組成物の製造方法。

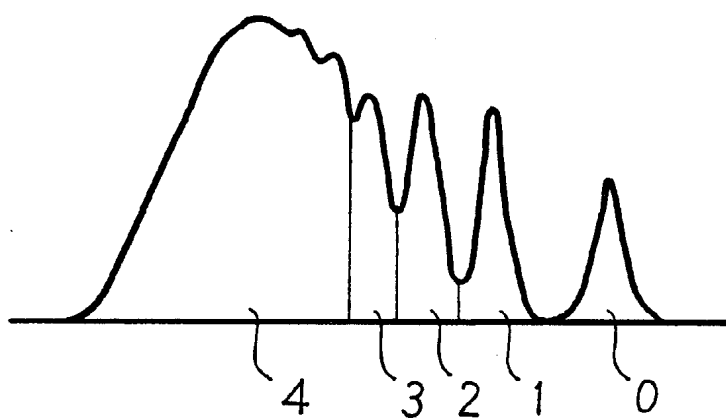
7. 請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性ポリウレタン組成物からなる弾性繊維。

8. 請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性ポリウレタン組成物を熔融紡糸することからなる弾性繊維の製造方法。

9. 請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性ポリウレタン組成物からなる成形物。

10. 請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性ポリウレタン組成物を熔融成形し、次いで熱処理することからなる成形物の製造方法。

第 1 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00717

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> C08L75/04, C08G18/24, C08G63/85, D01F6/70, D01F6/94,  
C08L71/00, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C08L75/00-75/16, C08G18/00-18/87, C08G63/00-63/91,  
D01F6/00-6/96, C08L71/00-71/14, C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, A, 55-92723 (Akzo N.V.), July 14, 1980 (14. 07. 80) & EP, A1, 13461 Claim Claim	3, 4 1, 2, 5-10
X Y	JP, A, 60-206818 (Akzo N.V.), October 18, 1985 (18. 10. 85) & EP, A1, 159053 Claim Claim	3, 4 1, 2, 5, 6
X Y	JP, A, 64-1724 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), January 6, 1989 (06. 01. 89), (Family: none) Claim Claim	3, 4 1, 2, 5-10
X Y	JP, A, 62-141015 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), June 24, 1987 (24. 06. 87), (Family: none) Claim, upper right column, page 4 Claim, upper right column, page 4	1, 2, 9, 10 5-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 27, 1994 (27. 06. 94)

Date of mailing of the international search report

July 26, 1994 (26. 07. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L75/04, C08G18/24, C08G63/85, D01F6/70,  
D01F6/94, C08L71/00, C08L67/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl.<sup>8</sup> C08L75/00-75/16,  
C08G18/00-18/87, C08G63/00-63/91, D01F6/00-6/96,  
C08L71/00-71/14, C08L67/00-67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年  
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用了電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, A, 55-92723 (アクゾ・ナームローゼ・ベンノ ート シャープ), 14. 7月. 1980 (14. 07. 80) & EP, A1, 13461 特許請求の範囲 特許請求の範囲  JP, A, 60-206818 (アクゾ・ナームローゼ・フェン ノート シャツプ), 18. 10月. 1985 (18. 10. 85) & EP, A1, 159053	3.4 1.2, 5-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 06. 94

国際調査報告の発送日

26.07.94

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)  
郵便番号100  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

橋本 栄和



4 J 8 6 2 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	特許請求の範囲 特許請求の範囲	3, 4 1, 2, 5, 6
X Y	JP, A, 64-1724 (大日本インキ化学工業株式会社), 6, 1月, 1989 (06, 01, 89) (ファミリーなし) 特許請求の範囲 特許請求の範囲	3, 4 1, 2, 5-10
X Y	JP, A, 62-141015 (三井東圧化学株式会社), 24, 6月, 1987 (24, 06, 87) (ファミリーなし) 特許請求の範囲, 第4頁右上欄 特許請求の範囲, 第4頁右上欄	1, 2, 9, 10 5-8